

接種鑄鉄の熱処理に関する研究

(磁気分析による Ca-Si, Fe-Mo 複合接種鑄鉄の究明)

養 田 実
平 木 道 幸
高 山 藤 一 郎

Studies on the Heat Treatment of the Inoculated Cast Iron.

(The Investigation about the Ca-Si, Fe-Mo Complexly Inoculated Cast Iron by means of the Magnetic Analysis)

Minoru YOHDA
Michiyuki HIRAKI
Toichiro TAKAYAMA

It is generally recognized that Ca-Si is effective as inoculant to make high strength cast iron. The authors already researched on the previous papers that the complex inoculants, Ca-Si and Fe-Mo were more effective to make strong cast iron. The authors investigated the method to make acicular cast iron by the heat treatment on that inoculated cast iron. From the various experiments, the authors gained the following results.

The cast iron heated up to the quenching temperature should be cooled rapidly. That cooling velocity must be rapid enough especially while it passes through the temperature of the pearlite transformation range in order to suppress this transformation. Immediately after that pearlite transformation temperature range, the cast iron test piece should be put in the annealing furnace, which is controlled to maintain the temperature range of bainite transformation. And it is necessary to keep the cast iron in that furnace until to finish the bainite transformation perfectly.

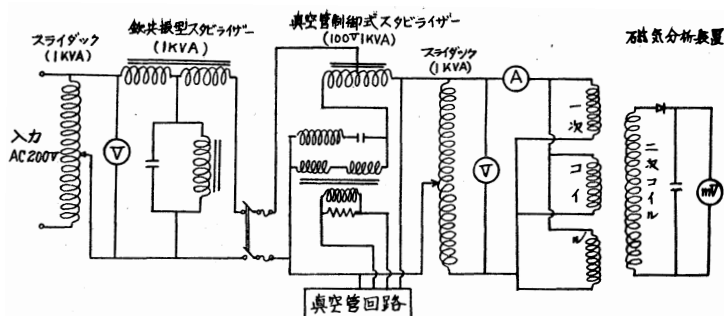
The authors also recognized that when the pearlite transformation would be suppressed perfectly during that cooling time, the less of the amount of Fe-Mo inoculant, the more rapidly to transform to the bainite structure and the larger quantity of the bainite transformation.

1. 緒 言

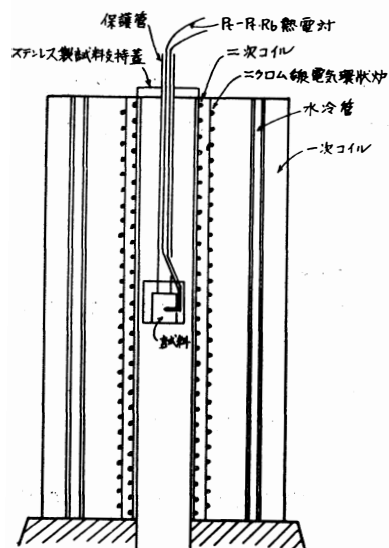
先に我々は Ca-Si, Fe-Mo 複合接種鑄鉄の研究を発表して来たが、^{1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8),} どのような Mo 含有鑄鉄についてはアンキュラー鑄鉄の研究^{1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8),}に関連して多数の論文が既に発表されている。本鑄鉄においても Mo の作用が現われることは同様で、ここにこの鑄鉄の熱処理に関する研究を行うために磁気分析装置を利用して種々の実験を行った。

2. 磁気分析装置

本実験に使用した磁気分析装置は嘗って近藤氏⁹⁾が作製して利用された方式を参考にし作ったもので此の電気回路は図—1 に示す。図—2 には磁化コイル、サーチコイル及び加熱炉の断面図を示す。



図一 磁気分析装置電気回路図



図二 磁気分析装置断面図

即ち試料を一定交番磁場内に置きその外周にサーチコイルを備え、これをシリコン整流器を通して直流ミリボルトメーターに継ぐ。このような装置の中央部に試料を固定し外部で加熱した試料を冷却するとか或いは磁化コイルの内側に備えてある加熱炉で加熱するとかすれば試料の温度変

化に伴って試料の透磁率が変化して二次コイルに誘導される二次電流も変動する。この変化を直流ミリボルト計で読みとるものである。この場合磁化コイルに流す電流を一定にする必要があるため出力電圧安定度が $\pm 3\%$ 以内の鉄共振型及び $\pm 0.5\%$ 以内の真空制御式スタビライザーを直列に併用した。一次コイルは $1.2\text{mm}\phi$ のホルマル線で巻数は 90turn/cm で又二次コイルは磁性のない $0.5\text{mm}\phi$ のクロメル線を外径 55mm の磁性燃焼管に約 46 回巻き、水ガラスとアルミナの混合物で絶縁した。

実験に使用した直流ミリボルト計は温度測定に使用したものと同一型式のミリボルトを目盛っている Pt—Pt.Rh 用懸垂型温度計である。このように温度測定器とミリボルト測定器とを同一型式のものをを用うれば急速に試料が温度変化した場合に起ることが予想される両測定器の感度の差異から来る温度、ミリボルトのズレを防ぐことが出来るものと思われる。

磁化コイルに流す電流は試料の材質、形状或いは二次電圧測

定器などを考慮して決めるべきであるが本実験では試料が装置内に入っていない場合、ミリボルト計が 8mV を指す 4.5Amp の電流を流して実験を行った。この磁場の強さでは、この実験に用いた試料による $\gamma \rightarrow \alpha$ 変化によるミリボルトの変化は $8 \sim 16\text{mV}$ で変態経過を測定するには充分な大きさであった。

3. 供 試 材 料

鉄原料は電気銑でこれを 2.5kg づつ黒鉛ルツボに入れてクリプトル電気炉で熔解し、熔解温度 1500°C で接種した後 1450°C で $20\text{mm}\phi \times 200\text{mm}$ の砂型に鋳込んだ。

接種剤は Ca—Si (Ca33%, Si57%) 0.3% に Fe—Mo (Mo65%) を夫々 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0% づつ併用添加したものである。接種剤の粒度は 7~14mesh である。熔解後の試料成分は表一に示す通りである。

磁気分析試料は $20\text{mm}\phi$ の素材を機械加工して $18\text{mm}\phi$ 高さ 15mm に仕上げた。尚その側面の中央部には直径 $1.2\text{mm}\phi$ 、深さ 5mm の孔をあけ、ここに Pt—Pt.Rh 熱電対の先端を挿入して試料の温度を測定した。

これらの試料は各種熱処理を行う前に予め 600°C に 1 時間焼鈍してパーライト組織としたものをを用いた。これは試料を焼入温度に加熱する前に常温で予め二次電圧を測定し、焼入温度から冷却後

常温に達したときの二次電圧と比較して 残留オーステナイト量を推定するには 鑄造状態での残留オーステナイトをなくすると共に一様なパーライト地にする方が比較上好都合なためである。

表—1 供試材の化学成分表

供試材記号	C	Si	Mn	P	S	Mo
A	3.26	1.63	2.00	0.055	0.054	—
B	3.37	1.79	2.00	0.055	0.054	0.134
C	3.38	1.78	2.09	0.052	0.054	0.228
D	3.28	1.71	2.16	0.055	0.060	0.244
E	3.16	1.75	2.20	0.054	0.052	0.448
F	3.39	1.69	2.52	0.056	0.056	0.576

4. 実験方法及び実験結果

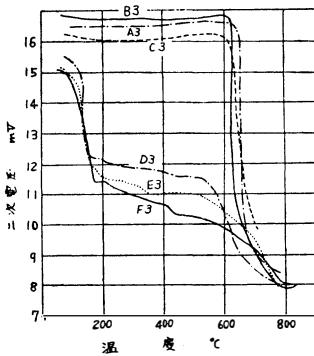
先に述べた様に 600°C で焼鈍した試料を別の加熱炉で 850°C で 20分間加熱した後直ちに磁気分析装置内の所定の位置に置き冷却途中の温度と 二次電圧の変化を読む。冷却方法は次の三通りである。

- 1) 850°C より常温まで空冷
- 2) 850°C より 400°C まで風冷, 以下空冷
- 3) 850°C より 500°C まで 2) より風量を多くして風冷, 以下空冷

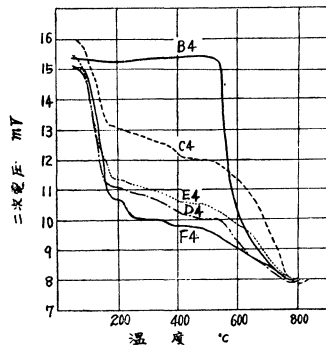
但しマルテンサイト生成温度範囲である100°C 以下はいずれの場合も可成り冷却速度が遅くなるために風冷した。

尚この場合試料及び試料保持具は高温に加熱されているが, 図—2 に示すようにサーコイルは磁性保護管の外周に巻いてあるため, 温度変化は極めて小さく 従ってこのために起る抵抗変化も少ないから実験中はこれから来る二次電圧の誤差は無視出来た。

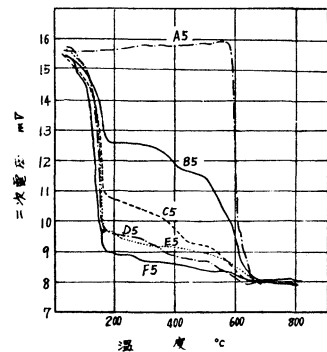
図—3 は 850°C に20分間加熱後直ちに磁気分析装置内に入れ 1) の方法により冷却しながら温度, 二次電圧の関係を調べたものである。



図—3 空冷した Fe—Mo 接種鉄の磁気分析曲線



図—4 風冷した Fe—Mo 接種鉄の磁気分析曲線 (冷却速度 110°C/min)



図—5 風冷した Fe—Mo 接種鉄の磁気分析曲線 (冷却速度 150°C/min)

この場合は Fe—Mo 接種量 0, 0.2 及び 0.4% では変態は全てパーライト変態領域で起るのみで, それ以下の温度では二次電圧は殆んど常温まで一定である。即ち表—1 からみて Mo 含有量が約 0.2~0.3% 以内の程度であればオーステナイトは極めて不安定で, 空冷した場合の冷却速度では全てパーライト系組織 (パーライト, ソルバイト, トルースタイト) の生成温度範囲で変態が完成されることが理解される。これに対して Fe—Mo 接種量が 0.6, 0.8, 1.0% と増加すると漸次オース

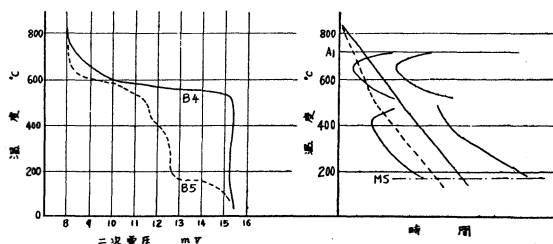
テナイトの安定性が増して試料温度がパーライト生成温度範囲を経過中に全て変態せず一部はベーナイト生成温度範囲までオーステナイトのままで来てベーナイトを生成する。然しベーナイトの生成速度は極めて遅いのでこの温度範囲で温度降下中は余り変態は進行せず大部分はオーステナイトのまま Ms 点に達し以下温度降下とともにマルテンサイト生成が急速に進行し、常温に達したときは殆んど残留オーステナイトが消失してマルテンサイトに变化したと思われる。この空冷した場合の磁気分析曲線から考えられることは、パーライト域を急冷してパーライト変態を抑制し、ベーナイト生成範囲を徐冷する熱処理方法をとれば更にベーナイト生成量が多くなると思われるので次に2)及び3)の方法に従い 850°C に20分間加熱後磁気分析装置に取り付けた後、装置の下部から送風してパーライト域の温度範囲を風冷した後、風を止めて空冷したものが図—4 及び図—5 である。前者は400°C まで風冷したもので 850~500°C 間の平均冷却速度は 110°C/min、後者は 500°C まで風冷したもので平均冷却速度は 150°C/min である。但し図—4 に於いて A4の冷却曲線が実験の都合で正確に記録出来なかったので記載しなかったが B4 が全てパーライト変態である処から A4 も同様であることが推定される。図—6 は磁気分析曲線と S 曲線の関係を示したものである。同図中

左は縦軸に温度、横軸に二次電圧をとり Fe—Mo 接種量が同じでパーライト領域の冷却速度が異なる B 4 及び B 5 の磁気分析曲線を再録したものであり同図右はこの種の鑄鉄に考えられる S 曲線を模型的に示したものである。即ち冷却速度の遅い B 4 の場合は S 曲線上の長時間側に示される様な冷却曲線を辿って温度降下するため冷却速度の速い場合に比べて上部変態曲線を経過する時間が長く全オーステナイトはパーライト変態してしまう。これ対して冷却速度の速い B 5 は S 曲線の上部変態曲線の先端を切断するのみであるからパーライト変態時間も短く従ってオーステナイトは全部パーライトに変態せず、一部は未変態のまま過冷を続け下部変態曲線に当りベーナイト変態を始める。而してベーナイト変態の進行速度は極めて遅いので冷却曲線が下部変態曲線を通過中にオーステナイトの一部は未変態のまま Ms 点に達し、ここから急速にマルテンサイトの生成が始まり常温になると殆んどオーステナイトはマルテンサイトに変態している。

斯様に磁気分析曲線は S 曲線と対照しながら考察すると極めて容易に理解される。又冷却速度が同じでも Fe—Mo 接種量が多くなれば S 曲線は右にずれるので、接種量の多いものと少ないものとと比較においても上と同様な考えが成り立つものと思われる。

尚 B 5 の磁気分析曲線に示されているように一般にベーナイト変態を起した磁気分析曲線の 500°C 附近に反応の停止する部分が認められるがこの部分は上部変態曲線と下部変態曲線の境界部で、いずれの反応も進行しない温度範囲を試料温度が経過している時のものではないかと思われるが、この確認には多少検討する必要があると思われるので以下に述べる磁気分析曲線の解析には特に利用しなかった。

さてこの三つの磁気分析曲線におけるパーライト変態領域、ベーナイト変態領域及びマルテンサイト変態領域を決定するには、それらの境界温度を決める必要がある。ここでマルテンサイト生成開始温度即ち Ms 点は 170°C 前後の曲線の急な変化から決定出来るがベーナイトの生成開始温度は厳密には各成分毎に S 曲線を作り その上部変態曲線（パーライト系変態）と下部変態曲線（ベーナイト変態曲線）の境界温度から決める必要があるが、従来発表されている鑄鉄の S 曲線からみて、この境界温度は成分の多少の変動によっても大きく変わることがなく 500°C 附近であることが確認



図—6 磁気分析曲線と S 曲線の関係

されているので Fe—Mo の接種量に拘りなく 500°C と仮定する。

又パーライト、ベーナイト及びマルテンサイトの α 系生成物の磁気強度を同じと仮定すると、パーライト、ベーナイト及びマルテンサイト生成温度範囲に於ける二次電圧の変化量は夫々の組織成分の生成量に比例すると見做すことが出来るので、これによって各試料の組織成分生成量の割合を求めたものが図—7 である。

これによるとパーライト範囲の冷却速度が大きくなるとパーライト生成量が減じてマルテンサイト生成量が増加しているがベーナイト生成量は余り増加していない。これは先述の如く送風停止後の冷却速度が低下したとは云え、ベーナイト生成速度の極めて遅いことによるものと思われる。

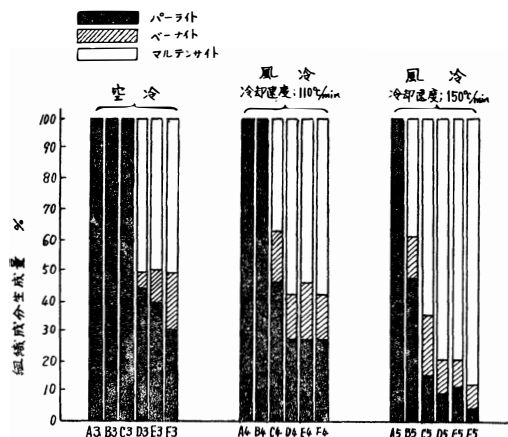
又全組織がパーライトとなる範囲は Fe—Mo 接種量及びパーライト範囲の冷却速度に左右され空冷の場合は Fe—Mo 接種量0.4% まで風冷で平均冷却速度 110°C/min の場合は 0.2%まで、150°C/min の場合は Fe—Mo 接種しないもののみとなっている。

次に同一冷却方法のものについてみると、

Fe—Mo 接種量が増すとパーライト生成量が減少しているが、その割にベーナイト生成量は増加せず、マルテンサイト生成量が増加している。これらはいずれも Fe—Mo 接種量の増加と共に鉄中に残留する Mo 量の増加によるオーステナイトの安定化によるものであるが、この外、音谷、徳永両氏の指摘しているように Mo の黒鉛形状に及ぼす影響及びセメンタイトの生成等が作用しているものと思われる。

又 Ca—Si 接種がマルテンサイト生成量を増加せしめると云うベーナイト生成量の増加目的には不利な作用も影響しているものと思われる。

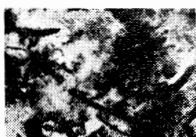
次に示す写真—1 は鑄造状態に於ける顕微鏡組織で写真—2 は 500°C まで 150°C/min で風冷した場合のもので鑄造状態でも Fe—Mo 接種量が増すとマルテンサイト中にベーナイト組織が幾分みられる。



図—7 磁気分析曲線からみた組織成分の生成量



鑄造状態
Fe—Mo接種 0 %
(a)



鑄造状態
Fe—Mo接種 0.4%
(b)

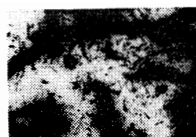


鑄造状態
Fe—Mo接種 1.0%
(c)

写真—1



500°Cまで150°C/min 風冷Fe—Mo接種 0.4%
(a)



写真—2

表—2 は鑄造状態、600°C 焼鈍後及び各種冷却後の硬度を示し、マルテンサイト量の増加につれて著しく硬度が増加している。

以上三種類の熱処理方法から云えることはパーライト生成温度範囲の冷却速度を速めることによってパーライト変態を抑制することは出来るが、これがそのままベーナイト生成量の増加とはならず大部分はマルテンサイトとなってしまう。勿論理想的にはソルトバスによる恒温処理が考えられる訳であるが、この方法は技術的に、或いは経済的にも困難な問題が多い。このような見地からこ

表—2 試料番号と硬度

試料番号		硬度 Rc	試料番号		硬度 Rc
A	1	23.0	D	1	29.0
	2	20.1		2	20.8
	3	22.7		3	42.2
	4	25.9		4	44.1
	5	28.9		5	41.0
B	1	20.0	E	1	34.3
	2	16.9		2	12.1
	3	19.8		3	35.7
	4	24.4		4	35.0
	5	29.9		5	34.4
C	1	18.8	F	1	34.8
	2	16.4		2	20.9
	3	21.8		3	43.9
	4	34.6		4	44.8
	5	31.9		5	43.0

但し

1. 鑄造状態
2. 600°C×1hr焼鈍
3. 850°Cより常温まで空冷
4. 850°Cより400°Cまで風冷
5. 850°Cより500°Cまで風冷

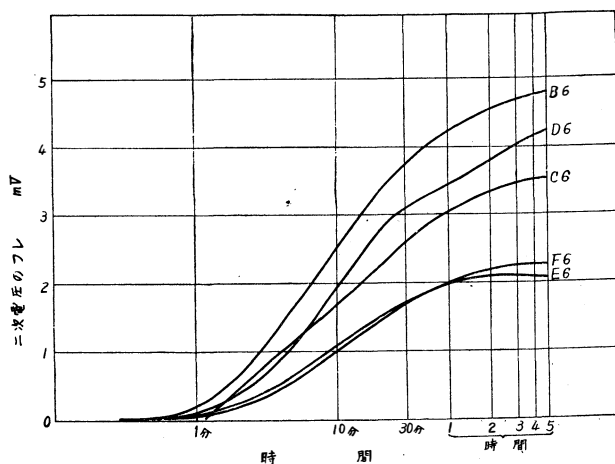
す電流は先の実験と同じであるが、サーチコイルも加熱されるためサーチコイルの抵抗が変化し二次電圧は0.5mV程度増加する。又試料温度は500°Cまで風冷後装置に取り付けた後徐々に温度降下し2分前後で400°Cに達した後更に冷却し370~380°Cに達した後、温度を上昇し15分前後で400°Cとなる。以後400°C保持はスライダックにより温度調節したが、このための電流変化は二次電圧に影響しない。

図—8 はこのようにして求めた時間—二次電圧のフレの関係図である。但し試料温度が500°Cに達した後磁気分析装置に試料を固定するまでに多少時間を経過するため実際二次電圧が測定し始められる時間は500°Cより幾分温度が低下しているため全試料が465°Cに達した時の時間及び二次電圧を基準にして描いたものが図—8に示されている。従ってここで示されている二次電圧のフレの量はパーナイト領域に於ける変化量のみであるが、パーライト域の冷却速度が先の三つの実験の場合に比して可成り速いことから遙かに少ないことは予想される。

図—3~5からわかるように試料の形状により高温から常温まで冷却した場合の二次電圧は大体16±0.5mV程度で試料により1mV程度の差があるので図—8の最終二次電圧のフレ量はそのまま、パーナイト生成量の比較とはならないが凡その見当はつけられる。この図によればFe—Mo接種量

ここで次のような実験を行ってみた。

即ち磁化コイル内の環状電気炉を400°Cに保持し、外部の電気炉で850°Cに試料を加熱後炉外で一定風量で500°Cまで冷却し（この場合の850~500°C間平均の冷却速度は210°C/min）500°Cに達したら直ちに磁気分析装置に取り付け、以後5時間400°Cに保持しながら二次電圧の変化を読む。所定時間経過すれば環状炉の電流を切り、装置の下部から送風して温度を下げる。結局ソルトバスを用いずにソルトバスによる恒温処理に近い方法で熱処理したものである。この場合磁化コイルに通



図—8 500°Cまで風冷後400°C×5hr保持した試料の時間—二次電圧のフレの関係

の少ない程パーナイト生成速度が速く且つ生成量も多いがこれに対して Fe—Mo 接種量の多い E 6, F 6 の方はパーナイト生成量が少く、且つパーナイト化反応の停止時間も早く、E 6 の場合は 2 時間附近である。B 6, D 6, C 6 は 5 時間後も尚パーナイト化反応が進行中である。このことは Mo 量が多くなるとオーステナイトが安定化し、400°C に於けるオーステナイト、パーナイトの量的な平衡位置が低パーナイト量側に移動する。又パーナイト反応速度も低下することも明らかである。一方 400°C の保持温度は上部パーナイト領域で、見掛けのパーナイト反応終了位置も低パーナイト量側にあるが下部パーナイト領域に保持すればこれが高パーナイト量側に移動し且つパーナイト反応速度も増加するものと思われる。写真—3 は 400°C 保持により得られた F 6 の顕微鏡組織である。

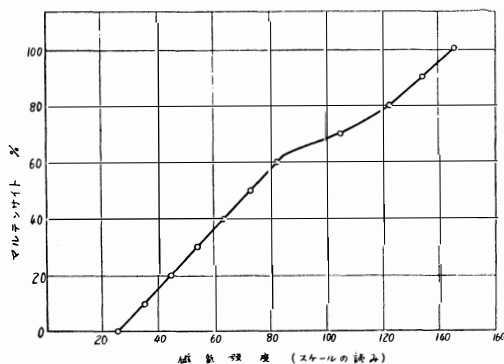
この実験結果からみると Mo 量が多いと反ってパーナイト量が少なく且つパーナイト変態速度も遅いので好ましくない。併し実験に用いた試料は極めて小さい場合であって、工業的には大きな铸件を熱処理する必要がある、この場合パーライト領域の冷却速度が遅いとパーライト量も多くなり充分目的を達する事が出来ないからパーライト反応を遅らせるためにも Fe—Mo 接種量を多くすることが必要である。結局工業的にこの種の恒温処理を利用するためには铸件の大きさにより、パーライト領域の冷却方法 Fe—Mo 及び添加量を充分考慮すべきである。



400°C 保持
Fe—Mo 接種量 1.0%
写真—3

以上磁気分析装置を利用して鑄鉄の熱処理方法を調べたが、この種の磁気分析が定量的にどの程度の正確さを有するかは充分明らかではない。先に述べた仮定の一つに α 系の生成物は全て磁気強度が等しいものとしたが実際には多少の相違があると考えられる。

又オーステナイトと α 系生成物の量的な割合がそのまま二次電圧のフレの量に比例するかと云うことにも問題がある。これについて泉山氏は 1.12% C, 4.98% Ni の合金鋼の試料で残留オーステナイトと共存しているマルテンサイト量と磁気強度との関係について発表しているので図—9 に示す。



図—9 飽和磁気強度とマルテンサイト量の関係

これによるとマルテンサイト量と飽和磁気強度との関係は完全な直線関係にはならず、この原因はマルテンサイト変態の不均一性に基づく反磁場の影響によるものと推定している。同様なことが本実験にも考えられる。従ってこの実験で行った磁気分析結果から厳密な定量分析をしようとするれば、可成りの補正を要する訳であるが大体の定量的な目安をたてる程度であれば、この種の磁気分析でも充分利用出来るものと考えられる。

5. 結 論

以上の実験結果から次のような結論が得られる。

1) Ca—Si, Fe—Mo 複合接種鑄鉄の熱処理変化の過程を透磁率変化による磁気分析法により測定した。この結果 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に於ける中間生成物の定量的な推定をすることが可能であった。

2) 鑄鉄の Fe—Mo 接種量が増すと焼入温度からの空冷或いは風冷によりパーライト変態は抑制され、これに応じてマルテンサイト量が増加するがパーナイト量は余り増加しない。

3) アシキュラー鑄鉄の製造には従来ソルトバスによる恒温処理、或いは Mo その他の特殊元素を多量に投入して鑄造状態で得る方法などが用いられているが、これらは設備費或いは原料費

が相当かさむ。ところが本実験のように熱処理方法を工夫すれば特殊元素の含有量が低くても従来の熱処理設備を利用して可成り良好なアンキュラー鑄鉄を得ることが示唆される。

文 献

- 1) R.A. Flinn, M. Cohen, H. Chipman : Trans.Amer. Soc. Met. 30 (1944), 1255
- 2) A. De Sey : Giesserei, 41 (1954) 22. 589
- 3) A. De Sey, J. Van Eegen : Giesserei 44 (1957) 8. 189
- 4) 音谷, 徳永, 高橋 : 鑄物 31 (1959) 2. 84
- 5) 音谷, 徳永 : 鑄物 32 (1960) 7. 476
- 6) 徳永 : 鑄物 32 (1960) 10. 713
- 7) 徳永 : 鑄物 32 (1960) 11. 759
- 8) 徳永 : 鑄物 33 (1961) 1. 18
- 9) 近藤 : 日本金属学会誌 11 (1948) 2. 7
- 10) 泉山 : 日本金属学会誌 24 (1960) 1. 58

(昭和37年10月31日受付)